

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-082435

(43)Date of publication of application : 19.03.2003

(51)Int.Cl. C22C 38/00
C22C 38/58

(21)Application number : 2002-071834 (71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 15.03.2002 (72)Inventor : KAJIMA KAZUYUKI
YUKI HIDEAKI

(30)Priority

Priority number : 2001203331 Priority date : 04.07.2001 Priority country : JP

(54) STEEL FOR CARGO OIL TANK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide inexpensive steel for a cargo oil tank which has excellent corrosion resistance.

SOLUTION: (1) The steel has a composition containing 0.01 to 0.3% C, 0.02 to 1% Si, 0.05 to 2% Mn, $\leq 0.05\%$ P, $\leq 0.01\%$ S and 0.03 to 3% Ni, and the balance Fe with impurities, and, Mo, Cu, Cr, W, Ca, Ti, Nb, V, B, Sb, Sn and Al can be contained therein. (2) The steel has a composition containing 0.01 to 0.3% C, 0.02 to 1% Si, 0.05 to 2% Mn, $\leq 0.05\%$ P, $\leq 0.01\%$ S, 0.01 to 3% Ni, 0.01 to 2% Cu, $\leq 0.05\%$ Cr and $\leq 0.07\%$ Al, and the balance Fe with impurities, and in which the number of inclusion particles with a grain diameter of $>30\text{ }\mu\text{m}$ is <30 pieces per cm^2 , and, provided that A_p denotes the ratio in the % unit of pearlite occupied in the structure, and C denotes the content of carbon in mass%, $A/C \leq 130$ is satisfied. The steel can contain Mo, Cu, W, Ca, Ti, Nb, V, B, Sb and Sn.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-82435
(P2003-82435A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 2 2 C 38/00 38/58	3 0 1	C 2 2 C 38/00 38/58	3 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-71834(P2002-71834)
(22) 出願日 平成14年3月15日 (2002.3.15)
(31) 優先権主張番号 特願2001-203331(P2001-203331)
(32) 優先日 平成13年7月4日 (2001.7.4)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002118
住友金属工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(72) 発明者 鹿島 和幸
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
住友金属工業株式会社内
(72) 発明者 幸 英昭
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
住友金属工業株式会社内
(74) 代理人 100083585
弁理士 穂上 照忠 (外1名)

(54) 【発明の名称】 カーゴオイルタンク用鋼材

(57) 【要約】

【課題】 耐食性に優れた安価なカーゴオイルタンク用鋼材の提供。

【解決手段】 ①C:0.01~0.3%、Si:0.02~1%、Mn:0.05~2%、P:0.05%以下、S:0.01%以下、Ni:0.03~3%を含有し、残部Feと不純物からなる鋼材。Mo、Cu、Cr、W、Ca、Ti、Nb、V、B、Sb、Sn及びAlを含んでもよい。②C:0.01~0.3%、Si:0.02~1%、Mn:0.05~2%、P:0.05%以下、S:0.01%以下、Ni:0.01~3%、Cu:0.01~2%、Cr:0.05%以下、Al:0.07%以下を含有し、残部Feと不純物からなり、粒径が30 μ mを超える介在物が1cm²あたり30個未満で、且つ、Apを組織に占めるパーライトの%単位での割合、Cを炭素の質量%での含有量としてAp/C \leq 13.0を満たす鋼材。この鋼材は、Mo、Cu、W、Ca、Ti、Nb、V、B、Sb及びSnを含んでもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】質量%で、C:0.01~0.3%、Si:0.02~1%、Mn:0.05~2%、P:0.05%以下、S:0.01%以下、Ni:0.05~3%、Mo:1%以下、Cu:1%以下、Cr:2%以下、W:1%以下、Ca:0.01%以下、Ti:0.1%以下、Nb:0.1%以下、V:0.1%以下、B:0.05%以下を含有し、残部Fe及び不純物からなるカーゴオイルタンク用鋼材。

【請求項2】表面が防食被膜で覆われている請求項1に記載のカーゴオイルタンク用鋼材。

【請求項3】質量%で、C:0.01~0.3%、Si:0.02~1%、Mn:0.05~2%、P:0.05%以下、S:0.01%以下、Ni:0.01~3%、Mo:1%以下、Cu:2%以下、Cr:2%以下、W:1%以下、Ca:0.01%以下、Ti:0.1%以下、Nb:0.1%以下、V:0.1%以下、B:0.05%以下、Sb:0.5%以下、Sn:0.5%以下、Al:0.07%以下を含有し、残部がFe及び不純物からなるカーゴオイルタンク用鋼材。

【請求項4】質量%で、C:0.01~0.3%、Si:0.02~1%、Mn:0.05~2%、P:0.05%以下、S:0.01%以下、Ni:0.01~3%、Cu:0.01~2%、Mo:1%以下、W:1%以下、Ca:0.01%以下、Sb:0.5%以下、Sn:0.5%以下、Ti:0.1%以下、Nb:0.1%以下、V:0.1%以下、B:0.05%以下、Cr:0.05%以下、Al:0.07%以下を含有し、残部がFe及び不純物からなり、粒径が30 μ mを超える介在物が1cm²あたり30個未満で、且つ、下記(1)式を満足するカーゴオイルタンク用鋼材。

$$A_p/C \leq 130 \cdots (1)$$

ここで、上記(1)式中におけるA_pは組織に占めるパーライトの%単位での割合、Cは炭素の質量%での含有量を表す。

【請求項5】Moの含有量が0.01~1%、Wの含有量が0.01~1%、Sbの含有量が0.01~0.5%、Snの含有量が0.01~0.5%の少なくともいずれかを満たす請求項4に記載のカーゴオイルタンク用鋼材。

【請求項6】Tiの含有量が0.005~0.1%、Nbの含有量が0.002~0.1%、Vの含有量が0.01~0.1%、Bの含有量が0.0002~0.05%の少なくともいずれかを満たす請求項4又は5に記載のカーゴオイルタンク用鋼材。

【請求項7】請求項3から6までのいずれかに記載されたカーゴオイルタンク用鋼材であって、少なくとも片面に防食処理が施された鋼材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、タンカーにおける原油タンクであるカーゴオイルタンク用の鋼材に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、タンカーのカーゴオイルタンクの材料としては、裸仕様の普通鋼が使われている。

【0003】カーゴオイルタンクの気相部は、防爆目的でエンジンの排ガスを利用したN₂主体のガス（以下、これをイナートガスという）が充填されているが、乾湿繰り返しのある厳しい腐食環境である。更に、硫化水素（H₂S）を含む原油の積載時には、原油中に含まれるH₂Sの一部が気相中に移行するため、腐食環境としては極めて厳しいものになる。原油中に含まれる炭化水素の一部も気化してイナートガスと混合することは勿論であるが、腐食への影響はほとんどないので無視できる。なお、上記イナートガスの一例としては、体積%で、13%CO₂ - 5%O₂ - 0.1%SO₂ - 残部N₂の組成のガスが挙げられる。

【0004】上記のような腐食環境においては、カーゴオイルタンク天井部となるデッキ裏では全面腐食が起こり、腐食速度が0.1mm/年を超えるケースもある。腐食速度が0.3mm/年以上と非常に大きい全面腐食の事例も報告されている。又、カーゴオイルタンク底板には孔食が発生し、数mm/年という大きな孔食進展速度となる場合もある。

【0005】こうした事情から、カーゴオイルタンクの材料に塗装を施すことが一部で行われているが、初期の塗装及び約10年毎の塗り替えのコストが大きい。このため、例えば20年の使用に対して2mmの腐食代をとるとすることで、全面腐食や局部腐食への対策とされているのが実情である。

【0006】しかし、腐食代をとると、鋼材の厚みが増加するために、タンクの製造コストが上昇し、原油積載量が減少する、などのデメリットも生じる。したがって、腐食代の低減が図れ、しかもコスト上昇を防止できる、耐食性に優れたカーゴオイルタンク用鋼材の開発が強く望まれている。

【0007】なお、カーゴオイルタンク用鋼としては、例えば、特開2000-17381号公報にCuとMgを必須成分として含む鋼が、又、特開2001-107180号公報にCrとAlを必須成分として含む鋼が、それぞれ提案されている。しかし、これらの公報で開示された鋼においては、原油がH₂Sを含む場合において、H₂Sが腐食に対して及ぼす影響については全く配慮されておらず、このため、実船のカーゴオイルタンクにおいて十分な耐食性が得られない場合があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状を鑑みてなされたもので、その目的は、全面腐食や局部腐食に対する抵抗性に優れたカーゴオイルタンク用鋼材を

提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、下記(1)～(7)に示すカーゴオイルタンク用鋼材にある。

【0010】(1)質量%で、C:0.01～0.3%、Si:0.02～1%、Mn:0.05～2%、P:0.05%以下、S:0.01%以下、Ni:0.05～3%、Mo:1%以下、Cu:1%以下、Cr:2%以下、W:1%以下、Ca:0.01%以下、Ti:0.1%以下、Nb:0.1%以下、V:0.1%以下、B:0.05%以下を含有し、残部Fe及び不純物からなるカーゴオイルタンク用鋼材。

【0011】(2)表面が防食被膜で覆われている上記(1)に記載のカーゴオイルタンク用鋼材。

【0012】(3)質量%で、C:0.01～0.3%、Si:0.02～1%、Mn:0.05～2%、P:0.05%以下、S:0.01%以下、Ni:0.01～3%、Mo:1%以下、Cu:2%以下、Cr:2%以下、W:1%以下、Ca:0.01%以下、Ti:0.1%以下、Nb:0.1%以下、V:0.1%以下、B:0.05%以下、Sb:0.5%以下、Sn:0.5%以下、Al:0.07%以下を含有し、残部がFe及び不純物からなるカーゴオイルタンク用鋼材。

【0013】(4)質量%で、C:0.01～0.3%、Si:0.02～1%、Mn:0.05～2%、P:0.05%以下、S:0.01%以下、Ni:0.01～3%、Cu:0.01～2%、Mo:1%以下、W:1%以下、Ca:0.01%以下、Sb:0.5%以下、Sn:0.5%以下、Ti:0.1%以下、Nb:0.1%以下、V:0.1%以下、B:0.05%以下、Cr:0.05%以下、Al:0.07%以下を含有し、残部がFe及び不純物からなり、粒径が $30\mu\text{m}$ を超える介在物が 1cm^2 あたり30個未満で、且つ、下記(1)式を満足するカーゴオイルタンク用鋼材。但し、下記(1)式中におけるApは組織に占めるパーライトの%単位での割合、Cは炭素の質量%での含有量を表す。

【0014】 $A_p/C \leq 130 \cdots (1)$ 。

【0015】(5)Moの含有量が0.01～1%、Wの含有量が0.01～1%、Sbの含有量が0.01～0.5%、Snの含有量が0.01～0.5%の少なくともいずれかを満たす上記(4)に記載のカーゴオイルタンク用鋼材。

【0016】(6)Tiの含有量が0.005～0.1%、Nbの含有量が0.002～0.1%、Vの含有量が0.01～0.1%、Bの含有量が0.0002～0.05%の少なくともいずれかを満たす上記(4)又は(5)に記載のカーゴオイルタンク用鋼材。

【0017】(7)上記(3)から(6)までのいずれかに記載されたカーゴオイルタンク用鋼材であって、少なくとも片面に防食処理が施された鋼材。

【0018】以下、上記の(1)～(7)の鋼材に係る発明をそれぞれ(1)～(7)の発明という。

【0019】本発明における「介在物」とは、JIS G 0555に記載されたA系介在物又はB系介在物をいい、「粒径」とは、形状が円形の場合はその直径、扁平している場合は長径と短径の平均で定義される値を指す。

【0020】本発明者らは、前記した課題を達成するために、実船の腐食環境を模擬して数多くの実験を行った。

【0021】すなわち、先ず、イナートガスを含むが H_2S は含まない乾湿繰り返し環境において、数多くの実験を行った。その結果、下記(a)～(c)の知見を得た。

【0022】(a)イナートガスを含むが H_2S は含まない乾湿繰り返し環境においては、Ni添加により全面腐食に対する抵抗性(以下、耐全面腐食性という)が著しく向上する。図1に、Ni含有量と全面腐食速度との関係を示す。なお、この図1においては、「全面腐食速度」を単に「腐食速度」と表記した。図1から明らかなように、Ni含有量の増加に伴って腐食速度が著しく低下する。

【0023】(b)Niに加えて、Mo、Cu、Cr、W、Ca、Sb及びSnの1種以上を添加すると、更に耐全面腐食性が向上する。

【0024】(c)更に、上記のMoからSnまでの元素を複合添加した場合には、耐全面腐食性が一段と向上するだけでなく、表面に施した防食被膜の耐久性も向上する。

【0025】次いで、本発明者らは、イナートガス及び H_2S を含む乾湿繰り返し環境において、数多くの実験を行った。その結果、 H_2S を含む原油を積載した実船のデッキ裏に見られる腐食生成物層の再現に成功し、更に、気相部の腐食メカニズム及び底板部の孔食発生メカニズムに関して下記(d)～(i)の知見を得た。

【0026】(d)イナートガス中に含まれる SO_2 及び原油から気相部に移行する H_2S の両者と、イナートガス中に含まれる O_2 あるいは H_2O とが反応して H_2SO_3 が生成する。更に、 H_2SO_3 が O_2 により酸化して生じる H_2SO_4 も生成する。

【0027】(e)結露時には、上記の H_2SO_3 や H_2SO_4 が水分中に含有される。このため、前記のイナートガス及び H_2S を含む乾湿繰り返しの環境は、酸性水による乾湿繰り返しの腐食環境である。

【0028】(f)実船のデッキ裏における腐食は、温度が下がって結露が生じる夜間に進行し、原油を積載せず多量の CO_2 、 SO_2 や O_2 が存在する場合の腐

食生成物としては $\alpha\text{-FeOOH}$ （以下、「錆」という）が主体となる。

【0029】(g) 一方、 H_2S を含む原油の積載時には H_2S が錆の表面で O_2 により酸化されて固体のSが生成する。

【0030】(h) 原油を積載しない場合と原油を積載する場合の繰り返しにより、実船のデッキ裏には「錆／S／錆／S・・・」という層状構造が形成される。

【0031】(i) カargoオイルタンク底はドレン水が滞留するとともに、表面が油膜によりコーティングされているが、スラッジの移動或いは原油洗浄などによって油膜による被覆が一部はがれ、その被覆がなくなった部位にデッキ裏に生成したSが落下し、付着する。次いで、そのSが酸化剤として作用し、腐食電位の貴化をもたらし、 H_2S 及び Cl^- が存在する条件下で孔食が発生する。なお、油井に存在する岩塩が採掘時に原油に混入してタンク内に持ち込まれるため、タンク底に Cl^- が存在することとなる。

【0032】上記の気相部の腐食メカニズム及び底板部の孔食発生メカニズムを踏まえて、本発明者ら更なる実験を行ったところ、下記(j)～(p)の事項が明らかになった。

【0033】(j) Cuの添加によって、酸性水による乾湿繰り返し環境での全面腐食及びS存在下での孔食の発生を抑制することができる。一例として、図2に、酸性水による乾湿繰り返し環境におけるCu含有量と全面腐食速度との関係を示す。なお、この図2においても、「全面腐食速度」を単に「腐食速度」と表記した。図2から明らかなように、Cu含有量の増加に伴って腐食速度が著しく低下する。

【0034】(k) CuとNiを複合して含有させることにより、更に耐全面腐食性及耐孔食性が向上する。

【0035】(l) Cu及びNiに加えて、Mo、W、Ca、Sb及びSnの1種以上を添加すると、更に耐全面腐食性及耐孔食性が向上する。

【0036】(m) 上記のCuからSnまでを添加すれば、塗装寿命が従来に比べ長くなる。

【0037】(n) Cr及びAlの含有量を制限することで、酸性水による乾湿繰り返し環境での全面腐食を抑えることができる。

【0038】(o) 酸性水による乾湿繰り返し環境での全面腐食は、組織に占めるパーライトの％単位での割合Ap及び質量％でのC含有量とも関係し、「Ap／C」で表される値の低減とともに耐全面腐食性が向上する。

【0039】(p) 酸性水による乾湿繰り返し環境での全面腐食及びS存在下での孔食の発生には、鋼中介在物の粒径及び単位面積当たりの存在量が影響する。

【0040】(1)～(3)の発明は、上記(a)～(c)の知見に基づいて完成されたものである。

【0041】なお、(1)及び(2)の発明においては、鋼材を構成する前記各元素のうち、Mo、Cu、Cr、W、Ca、Ti、Nb、V及びBの9元素は、必ずしも積極的に添加する必要はなく、その含有量は不純物レベルであってもよい。Sの含有量は低ければ低いほどよい。

【0042】(3)の発明においても、Mo、Cu、Cr、W、Ca、Ti、Nb、V、B、Sb、Sn及びAlの12元素は、必ずしも積極的に添加する必要はなく、その含有量は不純物レベルであってもよい。Sの含有量は低ければ低いほどよい。

【0043】(4)～(7)の発明は、上記(d)～(p)の知見に基づいて完成されたものである。

【0044】なお、(4)の発明においては、鋼材を構成する前記各元素のうち、Mo、W、Ca、Sb、Sn、Ti、Nb、V、B、Cr及びAlの11元素については、必ずしも積極的に添加する必要はなく、その含有量は不純物レベルであってもよい。上記元素のうちCrとAlの含有量は、むしろ低ければ低いほど好ましい。Sの含有量は低ければ低いほどよい。

【0045】

【発明の実施の形態】以下、本発明の各要件について詳しく説明する。なお、各元素の含有量の「％」表示は「質量％」を意味する。

(A) 鋼材の化学組成

C：Cは、材料としての強度を確保するために必要な元素であり、0.01％以上の含有量が必要である。しかし、0.3％を超えて含有させると溶接性が低下する。又、C含有量の増大とともに、酸性水による乾湿繰り返し環境でカソードとなって腐食を促進するセメンタイトの生成量が増大し、特に、C含有量が0.30％を超えるとセメンタイトの生成が増大して腐食が著しくなる。したがって、Cの含有量を0.01～0.3％とした。C含有量の好ましい範囲は0.01～0.2％であり、より好ましい範囲は0.01～0.15％である。

【0046】Si：Siは、脱酸に必要な元素であり、十分な脱酸効果を得るためには0.02％以上含有させる必要がある。しかし、1％を超えて含有させると靱性が損なわれる。このため、Siの含有量を0.02～1％とした。好ましい含有量の範囲は0.02～0.8％であり、より好ましい範囲は0.02～0.5％である。

【0047】Mn：Mnは、低コストで鋼の強度を高める作用を有する元素であり、この効果を得るためには0.05％以上の含有量が必要である。しかし、2％を超えて含有させると溶接性が劣化する。このため、Mnの含有量を0.05～2％とした。好ましい含有量の範囲は0.05～1.8％であり、より好ましい範囲は0.05～1.5％である。

【0048】P：Pは、鋼中に含まれる不純物元素で、

溶接性を低下させる。特に、その含有量が 0.05% を超えると、溶接性の低下が著しくなる。このため、P の含有量を 0.05% 以下とした。なお、P は溶接性を低下させる一方で耐全面腐食性を向上させる作用を有するので、耐全面腐食性を高めるために 0.01% 以上を含有させてもよい。P の含有量の好ましい上限は 0.04%、より好ましい上限は 0.03% である。

【0049】S : 0.01% 以下

S は、鋼中に含まれる不純物元素で、その含有量が 0.01% を超えると鋼中に MnS が多く生成し、MnS が腐食の起点となって全面腐食及び孔食が生じる。このため、S の含有量を 0.01% 以下とした。S 含有量の好ましい上限は 0.008%、より好ましい上限は 0.005% である。なお、S 含有量は低ければ低いほどよい。

【0050】Ni : Ni は、H₂S を含まない乾湿繰り返し環境での耐全面腐食性を向上させる元素である。Ni には、湿潤硫化水素環境において防食性の硫化物皮膜を形成して耐全面腐食性を高める効果や、耐孔食性を向上させる効果もある。しかし、これらの効果を得るには Ni を 0.01% 以上含有させる必要があり、0.05% 以上含有させれば一層顕著な効果が得られる。しかし、Ni を 3% を超えて含有させても前記効果が飽和し、コストが嵩むばかりである。したがって、Ni の含有量を 0.01~3% とした。好ましい含有量の範囲は 0.1~3%、より好ましい範囲は 0.5~3% である。

【0051】(1)~(3) 及び (7) の発明に係る鋼材は、上記の化学組成を満たせば十分である。しかし、上記の成分元素に加え、必要に応じて以下に述べる Cu から Al までの元素のうちから選ばれる 1 種以上を含んでもよい。

【0052】一方、(4)~(6) の発明に係る鋼材の場合は、上記の化学組成に加えて Cu も必須の元素として含む必要がある。なお、(4)~(6) の発明に係る鋼材の場合にも、必要に応じて、以下に述べる Mo から Al までの元素のうちから選ばれる 1 種以上を含んでもよい。

【0053】Cu : Cu は、H₂S を含まない乾湿繰り返し環境での耐全面腐食性を向上させる元素であり、この効果は不純物レベルの含有量であっても得られるが、0.01% 以上含有させることで効果は顕著になり、0.1% 以上含有させることで効果は一層顕著になる。Cu には、酸性水による乾湿繰り返しの環境での耐全面腐食性を高めるとともに硫化水素存在下での耐全面腐食性を著しく向上させる効果、更には、S 存在下での孔食発生抑制にも効果があり、これらの効果を得るためには、Cu は 0.01% 以上の含有量とする必要があり、0.1% 以上含有させれば一層確実な効果が得られる。しかし、いずれの場合も Cu を 2% を超えて含有さ

せてもその効果が飽和する。更に、鋼が脆化する恐れもある。なお、鋼の脆化防止の観点からは Cu 含有量の上限は 1% とすることがより好ましい。したがって、

(1)~(3) の発明における Cu を必須の構成元素としない鋼の場合の Cu の含有量を、(1) 及び (2) の発明においては 1% 以下、(3) の発明においては 2% 以下とした。又、Cu を必須の構成元素とする鋼の場合の Cu の含有量を 0.01~2% とした。

【0054】Mo : Mo は、H₂S を含まない乾湿繰り返し環境での耐全面腐食性を向上させる元素である。Mo には、湿潤硫化水素環境において防食性の硫化物皮膜を形成して耐全面腐食性を高める効果や、耐孔食性を向上させる効果もある。更に、Mo は耐酸性を高める作用も有する。これらの効果は不純物レベルの含有量であっても得られるが、より顕著にその効果を得るには、Mo は 0.01% 以上の含有量とすることが好ましい。しかし、Mo を 1% を超えて含有させても効果が飽和するばかりか溶接性を損なうし、コストも嵩む。したがって、Mo を添加する場合には、その含有量を 1% 以下とするのがよい。なお、添加する場合の Mo 含有量の下限値は 0.1% であることが更に好ましく、0.3% であれば一層好ましい。

【0055】Cr : Cr は、H₂S を含まない乾湿繰り返し環境において、保護性のある錆層を形成させて耐全面腐食性を高める作用を有する。この効果は不純物レベルの含有量であっても得られるが、より顕著にその効果を得るには、Cr は 0.01% 以上の含有量とすることが好ましい。しかし、2% を超えて含有させると溶接性が低下する。したがって、上記環境での耐全面腐食性を高めるために Cr を添加する場合には、その含有量を 2% 以下とするのがよい。この場合の Cr 含有量の更に好ましい範囲は 0.1~2% で、一層好ましい範囲は 0.5~2% である。

【0056】一方、Cr は、H₂S を含む乾湿繰り返し環境、すなわち、酸性水による乾湿繰り返しの環境における耐全面腐食性を低下させるし、S 存在下での耐孔食性をも低下させ、特に、その含有量が 0.05% を超えると、上記環境での耐全面腐食性と耐孔食性の低下が著しくなる。したがって、上記環境に用いる場合の Cr 含有量を 0.05% 以下とした。なお、この場合の Cr 含有量は 0.04% 以下とすることが好ましい。

【0057】W : W は、H₂S を含まない乾湿繰り返し環境での耐全面腐食性を向上させる元素である。W には、湿潤硫化水素環境において防食性の硫化物皮膜を形成して耐全面腐食性を高める効果や、耐孔食性を向上させる効果もある。更に、W は耐酸性を高める作用も有する。これらの効果は不純物レベルの含有量であっても得られるが、より顕著にその効果を得るには、W は 0.01% 以上の含有量とすることが好ましい。しかし、W を 1% を超えて含有させても前記の効果は飽和しコストが

嵩むばかりである。したがって、Wを添加する場合には、その含有量を1%以下とするのがよい。なお、添加する場合のW含有量の下限値は0.1%であることが更に好ましく、0.3%であれば一層好ましい。

【0058】Ca:Caは、 H_2S を含まない乾湿繰り返し環境での耐全面腐食性を向上させる。なお、Caは鋼中に酸化物の形で存在し、水に溶けてアルカリ性となって腐食反応時の鋼材界面のpH低下を抑制するので、 H_2S を含む場合の全面腐食を抑える作用も有する。これらの効果は不純物レベルの含有量であっても得られるが、より顕著にその効果を得るには、Caは0.0002%以上の含有量とすることが好ましい。しかし、Caを0.01%を超えて含有させても前記の効果は飽和しコストが嵩むばかりである。したがって、Caを添加する場合には、その含有量を0.01%以下とするのがよい。なお、添加する場合のCaの含有量の下限値は0.0005%であることが更に好ましく、0.001%であれば一層好ましい。

【0059】Ti:Tiは、鋼の強度を高める作用を有する。Tiには、鋼の靱性を向上させる作用や、TiSを形成するによって腐食の起点となるMnSの生成を抑制し、耐全面腐食性及び耐孔食性を高める作用もある。これらの効果は不純物レベルの含有量であっても得られるが、より顕著にその効果を得るには、Tiは0.005%以上の含有量とすることが好ましい。しかし、Tiを0.1%を超えて含有させても前記の効果は飽和しコストが嵩むばかりである。したがって、Tiを添加する場合には、その含有量を0.1%以下とするのがよい。なお、添加する場合のTiの含有量の下限値は0.01%であることが更に好ましく、0.05%であれば一層好ましい。

【0060】Nb:Nbは、鋼の強度を高める作用を有する元素である。この効果は不純物レベルの含有量であっても得られるが、より顕著にその効果を得るには、Nbは0.002%以上の含有量とすることが好ましい。しかし、Nbを0.1%を超えて含有させると靱性の低下を招く。したがって、Nbを添加する場合には、その含有量を0.1%以下とするのがよい。なお、添加する場合のNbの含有量の上限値は0.05%であることが好ましく、0.03%であれば一層好ましい。

【0061】V:Vは、鋼の強度を向上させる作用を有する元素である。この効果は不純物レベルの含有量であっても得られるが、より顕著にその効果を得るには、Vは0.01%以上の含有量とすることが好ましい。しかし、Vを0.1%を超えて含有させると靱性及び溶接性の低下を招く。したがって、Vを添加する場合には、その含有量を0.1%以下とするのがよい。なお、添加する場合のVの含有量の上限値は0.05%であることが好ましく、0.03%であれば一層好ましい。

【0062】B:Bは、鋼の強度を高める作用を有す

る。この効果は不純物レベルの含有量であっても得られるが、より顕著にその効果を得るには、Bは0.0002%以上の含有量とすることが好ましい。しかし、Bを0.05%を超えて含有させると靱性の低下を招く。したがって、Bを添加する場合には、その含有量を0.05%以下とするのがよい。なお、添加する場合のBの含有量の上限値は0.02%であることが好ましく、0.01%であれば一層好ましい。

【0063】Sb:Sbは、乾湿繰り返し環境での耐全面腐食性を向上させるとともに耐酸性を高める作用を有する。これらの効果は不純物レベルの含有量であっても得られるが、より顕著にその効果を得るには、Sbは0.01%以上の含有量とすることが好ましい。しかし、Sbを0.5%を超えて含有させても前記の効果は飽和する。したがって、Sbを添加する場合には、その含有量を0.5%以下とするのがよい。なお、添加する場合のTiの含有量の下限値は0.01%であることが好ましく、0.05%であれば一層好ましい。

【0064】Sn:Snは、乾湿繰り返し環境での耐全面腐食性を向上させるとともに耐酸性を高める作用を有する。これらの効果は不純物レベルの含有量であっても得られるが、より顕著にその効果を得るには、Snは0.01%以上の含有量とすることが好ましい。しかし、Snを0.5%を超えて含有させても前記の効果は飽和する。したがって、Snを添加する場合には、その含有量を0.5%以下とするのがよい。なお、添加する場合のSnの含有量の下限値は0.1%であることが好ましい。

【0065】Al:Alは、鋼の脱酸に有効な元素であるが、本発明においては既に述べた量のSiを含有させるので、Siで脱酸することができる。したがって、Alで脱酸処理することは特に必要でないため、Alは添加しなくてもよい。一方、Alを積極的に添加すれば、脱酸効果が高まるとともに、窒化物を形成してオーステナイト粒を微細にするので、強度が向上する。更に、靱性の改善効果も得られる。これらの効果はAlの含有量が0.001%以上で確実に得られる。したがって、脱酸効果及び強度と靱性の改善効果を得たい場合には、Alを添加して0.001%以上含有させてもよい。しかし、Alを0.07%を超えて含有させても、脱酸効果がほぼ飽和するばかりか、窒化物が粗大化するために却って靱性の低下をきたす。なお、Alの含有量が多いとアルミナ系介在物の生成量が増加して、 H_2S を含む乾湿繰り返し環境、すなわち、酸性水による乾湿繰り返しの環境における耐全面腐食性を低下させ、特に、0.07%を超えると酸性水による乾湿繰り返しの環境における耐全面腐食性の低下が著しい。したがって、Alを添加する場合には、その含有量を0.07%以下とするのがよい。なお、添加する場合のAlの含有量の下限値は0.05%であることが好ましい。

【0066】(B)鋼材の組織

酸性水による乾湿繰り返し環境での全面腐食は、パーライトを形成するセメンタイトがカソード反応の水素イオン還元を加速するため、組織に占めるパーライトの%単位での割合 A_p 及び質量%でのC含有量と関係し、「 A_p/C 」の値が大きくなると耐全面腐食性が低下する。特に、上記「 A_p/C 」の値が130以上になると、化学組成を既に述べた範囲に調整した鋼材であっても、耐全面腐食性の低下が著しくなる。したがって、(1)式、すなわち、「 $A_p/C \leq 130$ 」を満足するよ

うに規定した。
【0067】又、鋼中介在物は腐食の起点となり、酸性水による乾湿繰り返し環境における全面腐食及びS存在下での孔食の発生に影響を及ぼす。しかし、介在物の粒径が小さく、且つ単位面積当たりの存在量が少ないほど、全面腐食や孔食の発生に及ぼす影響は少なく、粒径 $30\mu m$ を超える介在物が $1cm^2$ あたり30個未満であれば耐全面腐食や耐孔食性が低下することはない。したがって、粒径が $30\mu m$ を超える介在物が $1cm^2$ あたり30個未満と規定した。

【0068】なお、粒径が $30\mu m$ を超える介在物が $1cm^2$ あたり30個未満で、且つ、「 $A_p/C \leq 130$ 」を満足する鋼材は、例えば、Sの含有量を低く抑えるとともに製鋼段階での電磁攪拌を実施したスラブを、鋼組成に応じて、通常の方法で加熱温度が $1150^\circ C$ 程度、圧延1パス当たりの圧下率が3%以上、圧延仕上げ温度が $800 \sim 900^\circ C$ 程度となる条件で熱間圧延し、圧延終了後は、 A_{r3} 点以上の温度から少なくとも $570^\circ C$ 程度までの温度域を水冷し、その後大気中放冷することによって製造することができる。なお、上記した温度はすべて鋼材の表面部における温度である。

【0069】以上に説明した本発明の鋼材は、そのまま使用しても良好な耐食性を示し、腐食代を少なくできるが、その表面を有機樹脂や金属からなる防食被膜で覆った場合には、防食被膜の耐久性が向上し、耐食性が一段と向上する。

【0070】ここで、有機樹脂からなる防食被膜としては、ビニルブチラール系、エポキシ系、ウレタン系、フタル酸系等の樹脂被膜、金属からなる防食被膜としては、ZnやAl等のメッキ被膜や溶射被膜を挙げることができる。

【0071】また、防食被膜の耐久性が向上するのは、下地である本発明鋼材の腐食が著しく抑制される結果として防食被膜欠陥部からの下地鋼材腐食に起因する防食被膜のふくれや剥離が抑制されるためであると考えられる。

【0072】上記の防食被膜で覆う処理は通常の方法で行えばよい。又、必ずしも鋼材の全面に防食被膜を施す必要はなく、腐食環境に曝される面としての鋼材の片面だけを防食処理してもよい。

【0073】

【実施例】(実施例1)通常の方法によって、表1及び表2に示す化学組成を有する28種類の鋼材を作製し、各鋼材から幅が25mm、長さが50mm、厚さが4mmの試験片を採取し、そのまま次に述べる実船を模擬した腐食試験に供した。

【0074】すなわち、0.1質量%NaCl水溶液を下部1/3部分に入れたガラス容器を準備する一方、採取した試験片を下面に取り付けたガス供給口を有するアクリル製の蓋によって上記ガラス容器の開口上端を密閉した。次いで、密閉後のガラス容器を恒温槽内に設置し、 $50^\circ C \times 20$ 時間 $\rightarrow 25^\circ C \times 4$ 時間の温度サイクルを4ヶ月間付与した。その際、ガラス容器内の気相部には、前記のガス供給口より下記のガスAを吹き込んだ。

【0075】ガスA：体積%で、5% O_2 —13% CO_2 —0.02% SO_2 —残 N_2 。

【0076】4ヶ月の腐食試験の後、各試験片の減少質量から「mm/年」単位での腐食速度、つまり、全面腐食速度を求め、その結果を、表1及び表2に併せて示した。

【0077】

【表1】

表 1

試 番	化 学 組 成 (単位: 質量%、残部: Feおよび不純物)																	腐食速度 (mm/年)	
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Cu	Cr	W	Ti	Nb	V	B	Ca	Sb	Sn		Al
A1	0.10	0.21	1.02	0.023	0.004	0.45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.13
A2	0.11	0.13	0.87	0.024	0.003	1.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.08
A3	0.09	0.44	0.90	0.018	0.005	1.98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05
A4	0.10	0.08	0.29	0.030	0.002	2.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03
A5	0.14	0.32	0.49	0.021	0.004	0.35	0.27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.09
A6	0.08	0.24	1.97	0.033	0.005	0.60	-	0.34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.10
A7	0.07	0.20	0.56	0.019	0.005	0.38	-	-	0.57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.11
A8	0.12	0.16	0.52	0.028	0.009	0.89	-	-	-	0.23	-	-	-	-	-	-	-	-	0.11
A9	0.11	0.14	1.18	0.031	0.003	0.58	-	-	-	-	-	-	-	-	0.005	-	-	-	0.09
A10	0.11	0.22	1.11	0.023	0.004	0.61	-	0.33	-	-	-	-	-	-	0.010	-	-	-	0.07
A11	0.08	0.79	0.73	0.027	0.002	0.95	0.30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05
A12	0.18	0.28	1.04	0.030	0.002	1.11	-	-	-	-	0.015	0.011	-	-	-	-	-	-	0.05
A13	0.12	0.44	1.10	0.029	0.003	0.71	0.22	-	-	-	0.075	-	0.015	-	-	-	-	-	0.04
A14	0.10	0.39	0.94	0.044	0.003	0.50	-	0.43	-	-	-	0.02	0.009	0.001	0.004	-	-	-	0.08

【0078】

* * 【表2】

表 2

試 番	化 学 組 成 (単位: 質量%、残部: Feおよび不純物)																		腐食速度 (mm/年)
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Cu	Cr	W	Ti	Nb	V	B	Ca	Sb	Sn	Al	
A15	0.04	0.29	1.88	0.032	0.003	0.45	0.42	0.37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05
A16	0.14	0.78	0.49	0.022	0.004	2.01	0.23	0.33	0.47	-	0.028	0.012	-	-	-	-	-	-	0.03
A17	0.12	0.14	1.24	0.038	0.005	0.41	0.80	-	1.68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04
A18	0.11	0.29	1.09	0.037	0.004	1.10	-	0.28	0.77	-	0.034	-	-	0.002	0.003	-	-	-	0.05
A19	0.11	0.27	0.98	0.033	0.003	0.61	-	-	-	0.89	-	0.024	0.034	-	-	-	-	-	0.06
A20	0.10	0.54	1.00	0.032	0.004	0.87	-	0.31	-	0.43	-	-	-	-	0.008	-	-	-	0.05
A37	0.09	0.78	1.10	0.021	0.002	0.42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.18	0.021	0.10
A38	0.07	0.14	0.95	0.020	0.003	0.22	-	0.50	-	-	-	-	-	-	-	0.23	-	0.033	0.08
A39	0.08	0.29	1.02	0.023	0.003	1.12	-	0.55	-	-	-	-	-	-	-	0.17	0.15	0.012	0.05
A40	0.08	0.27	0.87	0.017	0.003	0.17	-	0.42	-	0.25	-	-	-	-	-	0.25	-	0.024	0.05
A21	0.12	0.23	1.02	0.039	0.003	* -	-	-	-	-	0.015	0.01	-	0.002	-	-	-	-	0.29
A22	0.08	0.34	0.87	0.023	0.003	*0.02	0.31	0.44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.27
A23	0.09	0.22	0.96	0.038	*0.058	* -	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.35
A24	0.11	0.43	1.20	0.020	*0.034	1.59	0.22	0.39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.32

注) * 印は本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

注) * 印は本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

【0079】表1、表2に示す結果からわかるように、化学組成が本発明で規定する範囲内の試番A1～A20及びA37～A40の鋼材は、全面腐食速度が0.13mm/年以下と小さい。これに対し、化学組成が本発明で規定する範囲を外れる試番A21～A24の鋼材は、全面腐食速度が

【0080】(実施例2) 通常の方法によって、表3に示す化学組成を有する16種類の鋼材を作製し、各鋼材から幅が25mm、長さが50mm、厚さが4mmの試験片を採取し、その表面に通常の方法で厚さ200μmのタールエポキシ樹脂の防食被膜を施し、実施例1の場合と同じ条件の腐食試験に供した。

【0081】4ヶ月の腐食試験の後、各試験片の減少質量から「mm/年」単位での全面腐食速度を求めた。

【0082】防食被膜の耐久性も調査した。すなわち、カッターナイフを用いて防食被膜に鋼の表面に達するクロスカット状の切り込みを入れた試験片を準備し、上記と同じ条件の腐食試験に供し、試験後のクロスカット部からの防食被膜のふくれ幅(mm)を測定することによって、防食被膜の耐久性を評価した。表3に、上記の各試験結果を併せて示した。

【0083】

【表3】

表 3

試 番	化 学 組 成 (単位: 質量%, 残部: Feおよび不純物)																		腐食速度 (mm/年)	ふくれ幅 (mm)
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Cu	Cr	W	Ti	Nb	V	B	Ca	Sb	Sn	Al		
A25	0.09	0.20	0.99	0.023	0.003	0.47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04	1.0
A26	0.11	0.13	0.87	0.022	0.003	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	1.0
A27	0.09	0.43	0.90	0.018	0.003	2.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	0.7
A28	0.13	0.36	0.53	0.018	0.003	0.35	0.31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.9
A29	0.05	0.27	1.99	0.033	0.004	0.48	-	0.33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.8
A30	0.10	0.14	1.18	0.031	0.003	0.56	-	-	-	-	-	-	-	-	0.005	-	-	-	0.03	0.8
A31	0.08	0.41	0.95	0.047	0.004	0.50	-	0.43	-	-	-	0.024	0.011	0.001	0.005	-	-	-	0.02	0.8
A32	0.13	0.77	0.47	0.023	0.003	2.01	0.23	0.35	0.47	-	0.033	0.011	-	-	-	-	-	-	0.01	0.5
A33	0.11	0.26	1.00	0.032	0.003	0.61	-	-	-	0.85	-	0.022	0.035	-	-	-	-	-	0.02	0.9
A41	0.10	0.24	0.89	0.023	0.003	0.43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.25	0.022	0.03	0.9
A42	0.08	0.35	0.72	0.019	0.002	0.31	-	0.66	-	-	-	-	-	-	-	0.25	-	0.025	0.02	0.7
A43	0.09	0.18	1.09	0.018	0.002	0.55	-	0.32	-	-	-	-	-	-	-	0.18	0.21	0.021	0.02	0.6
A44	0.08	0.19	0.88	0.015	0.003	0.28	-	0.40	-	0.31	-	-	-	-	-	0.12	-	0.024	0.02	0.7
A34	0.11	0.24	1.01	0.033	0.003	*	-	-	-	-	0.014	0.012	-	0.002	-	-	-	-	0.10	13.0
A35	0.10	0.33	0.99	0.028	0.003	±0.02	0.30	0.48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.08	10.0
A36	0.10	0.45	1.11	0.021	±0.041	1.45	0.23	0.40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.08	11.0

注) * 印は本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

【0084】表3に示す結果からわかるように、化学組成が本発明で規定する範囲内の試番A25～A33及びA41～A44の鋼材は、全面腐食速度が0.04mm/年以下と小さく、ふくれ幅も1.0mm以下と極めて小さい。これに対し、化学組成が本発明で規定する範囲を外れる試番A34～A36の鋼材は、全面腐食速度が0.08mm/年以上と大きく、ふくれ幅も10.0mm以上と極めて大きい*

*い。

【0085】(実施例3)表4及び表5に示す化学組成を有する26種類の鋼を真空溶解炉を用いて溶製し50kg鋼塊とした後、通常の方法で熱間鍛造して厚さが120mmのブロックを作製した。

【0086】

【表4】

表 4

試 番	化 学 組 成 (単位: 質量%, 残部: Feおよび不純物)																		腐食速度 (mm/年)	ふくれ幅 (mm)
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	W	Ti	Nb	V	B	Ca	Sb	Sn	Al		
B1	0.10	0.21	1.02	0.023	0.002	0.45	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.023	
B2	0.03	0.13	0.87	0.024	0.004	0.51	0.21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.025	
B3	0.09	0.25	0.90	0.018	0.003	1.22	0.55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.012	
B4	0.10	0.08	0.29	0.030	0.008	0.43	0.18	-	0.26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.021	
B5	0.14	0.32	0.49	0.021	0.002	0.62	0.11	-	-	0.24	-	-	-	-	-	-	-	-	0.034	
B6	0.06	0.24	1.97	0.033	0.003	0.33	0.31	-	0.35	0.18	-	-	-	-	-	-	-	-	0.030	
B7	0.07	0.20	0.56	0.019	0.004	1.55	1.18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.21	-	0.022	
B8	0.12	0.16	0.52	0.028	0.002	0.29	0.72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.28	0.036		
B9	0.11	0.14	1.18	0.031	0.003	0.35	0.42	-	-	-	-	-	-	-	-	0.44	0.33	0.029		
B10	0.11	0.22	1.11	0.023	0.005	0.73	0.39	-	-	0.31	-	-	-	-	-	0.15	-	0.035		
B11	0.08	0.79	0.73	0.027	0.003	0.52	0.33	-	-	-	0.012	0.011	0.013	0.001	-	-	-	0.057		
B12	0.18	0.28	1.04	0.030	0.003	1.72	0.85	-	-	-	0.010	0.015	-	0.002	0.006	-	-	0.009		
B13	0.12	0.44	1.10	0.029	0.006	0.38	0.12	-	0.44	-	0.009	0.008	-	0.001	-	-	-	0.029		

【0087】

【表5】

表 5

試 番	化 学 組 成 (単位:質量%、残部:Feおよび不純物)																	
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	W	Ti	Nb	V	B	Ca	Sb	Sn	Al
B14	0.10	0.39	0.94	0.054	0.002	1.01	0.58	-	-	0.28	0.021	0.020	0.018	0.002	-	-	-	0.031
B15	0.04	0.29	1.88	0.032	0.003	0.35	0.28	-	0.31	0.15	0.011	0.011	-	-	-	-	-	0.032
B16	0.14	0.78	0.49	0.022	0.002	0.84	0.25	-	-	-	0.014	0.015	-	0.001	-	0.34	-	0.031
B17	0.12	0.14	1.24	0.038	0.003	0.81	0.42	-	-	-	0.012	-	0.011	-	-	-	0.15	0.025
B18	0.11	0.29	1.09	0.037	0.002	0.44	0.23	-	-	0.15	-	0.008	-	0.001	-	0.38	-	0.019
B19	0.11	0.27	0.98	0.033	0.002	0.59	0.18	-	0.18	-	0.015	0.012	0.015	0.001	-	0.31	-	0.022
B20	0.10	0.54	1.00	0.032	0.004	0.35	0.44	-	0.22	0.21	0.012	0.010	-	-	0.008	0.33	-	0.025
B21	0.12	0.23	1.02	0.039	0.003	* -	* -	-	-	-	0.015	0.010	-	0.002	-	-	-	0.023
B22	0.08	0.34	0.87	0.023	0.003	0.11	0.02	*0.41	-	-	0.012	0.008	-	-	-	-	-	0.034
B23	0.09	0.22	0.96	0.038	*0.041	0.25	0.08	-	-	-	0.011	-	-	-	-	-	-	0.033
B24	0.12	0.19	1.21	0.031	0.005	0.22	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.052
B25	0.11	0.43	1.20	0.020	0.002	0.18	0.10	-	-	-	0.011	0.013	-	-	-	-	-	*0.098
B26	*0.35	0.31	0.79	0.025	0.006	0.31	0.21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.021

注) * 印は本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

注) * 印は本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

【0088】次いで、上記鍛造によって得た厚さが120mmのブロックを、1150℃で2時間加熱してから熱間圧延し、厚さ20mmの鋼板にした。なお、上記20mmの鋼板の製造条件は下記の「製造法1」又は「製造法2」である。

【0089】「製造法1」：厚さ120mmのブロックを1150℃で2時間加熱後、熱間圧延して950℃で厚さ20mmに仕上げ、その後室温まで大気中放冷する製造方法。

【0090】「製造法2」：厚さ120mmのブロックを1150℃で2時間加熱後、熱間圧延して850℃で厚さ20mmに仕上げ、その後800℃から500℃までの温度域を水冷し、その後室温まで大気中放冷する製造方法。

【0091】厚さが20mmの各鋼板から、JIS G 0555に準じて、圧延方向に平行に、その中心線をとって切断したマイクロ試験片を作製し、光学顕微鏡による組織と介在物の調査を行った。

【0092】すなわち、上記の圧延方向に平行に切断した面(L断面)を被検面とし、鏡面研磨した後、倍率400倍で60視野の光学顕微鏡写真を撮影し、その写真から粒径が30μmを超える介在物の個数を測定した。

【0093】又、鏡面研磨した面をナイトルで腐食し、倍率100倍で10視野光学顕微鏡観察して、組織に占めるパーライトの%単位での割合Apを測定し、前述の「Ap/C」の値を算出した。

【0094】更に、前記厚さが20mmの各鋼板から、幅が25mm、長さが50mm、厚さが4mmの試験片を採取し、そのまま次に述べる実船のデッキ裏環境を模擬した腐食試験に供した。なお、この腐食試験は、原油がH₂Sを含む場合を想定したものである。

【0095】すなわち、0.1質量%NaCl水溶液を下部1/3部分に入れたガラス容器を準備する一方、採取した試験片を下面に取り付けたガス供給口を有するアクリル製の蓋によって上記ガラス容器の開口上端を密閉した。次いで、密閉後のガラス容器を恒温槽内に設置し、50℃×20時間→25℃×4時間の温度サイクルを4ヶ月間付与した。その際、ガラス容器内の気相部には、バラスト時とフルロード時をシミュレートし、前記のガス供給口より下記2種類のガスAとガスBを2週間間隔で交互に吹き込んだ。

【0096】ガスA：体積%で、5%O₂ - 13%CO₂ - 0.02%SO₂ - 残N₂、

ガスB：体積%で、5%O₂ - 13%CO₂ - 0.02%SO₂ - 0.25%H₂S - 残N₂。

【0097】4ヶ月の腐食試験の後、各試験片の減少質量から「mm/年」単位での腐食速度(全面腐食速度)を求めた。表6に、上記の各試験結果を厚さ20mm鋼板の製造条件とともに示す。

【0098】

【表6】

表 6

試番	製造法	Ap/C の値	粒径30 μ mを超える 介在物数(個/cm ²)	腐食速度 (mm/年)	孔食進展速度 (mm/年)
B1	2	91	19	0.13	0.15
B2	2	0	15	0.09	0.11
B3	2	106	18	0.06	0.08
B4	2	104	21	0.13	0.15
B5	2	112	16	0.10	0.09
B6	2	83	16	0.11	0.08
B7	2	94	12	0.05	0.13
B8	2	93	19	0.12	0.13
B9	2	99	11	0.10	0.12
B10	2	101	10	0.07	0.10
B11	2	86	15	0.12	0.14
B12	2	110	9	0.05	0.11
B13	2	115	17	0.10	0.09
B14	2	98	12	0.06	0.09
B15	2	53	15	0.09	0.07
B16	2	114	11	0.09	0.10
B17	2	108	18	0.10	0.11
B18	2	109	13	0.09	0.09
B19	2	101	10	0.08	0.09
B20	2	98	8	0.07	0.08
*B21	2	113	18	0.29	0.61
*B22	2	98	16	0.32	0.78
*B23	2	101	* 49	0.35	1.15
B24	1	* 201	19	0.33	0.96
*B25	2	112	* 37	0.32	0.85
*B26	2	* 177	21	0.31	0.91

注) * 印は本発明で規定する条件を外れていることを示す。

【0099】表6に示す結果からわかるように、化学組成が本発明で規定する範囲内の試番B1～B20の鋼材は、全面腐食速度が0.13mm/年以下と小さい。これに対し、化学組成が本発明で規定する範囲を外れる試番B21～B26の鋼材は、全面腐食速度が0.29mm/年以上と大きい。

【0100】(実施例4)上記実施例3で述べた厚さが20mmの各鋼板から、幅が100mm、長さが100mm、厚さが4mmの試験片を採取し、次に述べる実船のカーゴオイルタンク底板の環境を模擬した腐食試験に供した。なお、この腐食試験も上記実施例3の場合と同様に、原油がH₂Sを含む場合を想定したものである。

【0101】すなわち、上記の幅が100mm、長さが100mm、厚さが4mmの試験片の幅、長さ方向それぞれについて、中央部3mmをシールして残りの部分に原油を1mmの厚さで塗布した後、中央部のシールを除去して十字の形で鋼面を露出させた試験片の上に固体Sを0.2g/cm²の割合で付着させて腐食試験に供した。

【0102】図3に、このようにして作製した腐食試験片を示す。

【0103】次に、人工海水を入れたガラス容器の底に上記の腐食試験片を取り付け、ガス供給口を有するアク

リル製の蓋でガラス容器の開口上端を密閉した。次いで、密閉後のガラス容器を恒温槽内に設置し、温度40℃で1ヶ月間試験を行なった。その際、ガラス容器内の人工海水に、バラスト時とフルロード時をシミュレートし、前記のガス供給口より下記2種類のガスAとガスBを2週間間隔で交互に吹き込んだ。

【0104】ガスA：体積%で、5%O₂－13%CO₂－0.02%S O₂－残N₂、

ガスB：体積%で、5%O₂－13%CO₂－0.02%S O₂－0.25%H₂S－残N₂。

【0105】1ヶ月の腐食試験の後、試験片の最大孔食深さから孔食進展速度を求めた。表6には、上記の試験結果を併せて示した。

【0106】表6から明らかなように、化学組成が本発明で規定する範囲内にあり、しかも、前記(1)式及び介在物の規定を満たす試番B1～B20の鋼材は、孔食進展速度が0.15mm/年以下と小さい。これに対し、化学組成、介在物規定及び「Ap/C」の値の少なくともいずれかが本発明で規定する範囲を外れる試番B21～B26の鋼材は、孔食進展速度が0.61mm/年以上と大きい。

【0107】(実施例5)表7に示す化学組成を有する14種類の鋼を真空溶解炉を用いて溶製し50kg鋼塊とした後、通常の方法で熱間鍛造して厚さが120mm

のブロックを作製した。

*【表7】

【0108】

*

表 7

試 番	化 学 組 成 (単位: 質量%、残部: Feおよび不純物)																	
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	W	Ti	Nb	V	B	Ca	Sb	Sn	Al
B27	0.09	0.20	0.99	0.023	0.002	0.41	0.28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.024
B28	0.11	0.13	0.87	0.022	0.002	0.51	0.37	-	-	0.29	-	-	-	-	-	-	-	0.019
B29	0.09	0.43	0.90	0.018	0.003	1.02	0.61	-	-	-	-	-	-	-	-	0.35	-	0.034
B30	0.13	0.36	0.63	0.018	0.005	0.61	0.51	-	-	-	0.012	0.011	-	0.002	-	-	-	0.033
B31	0.05	0.27	1.99	0.033	0.003	0.58	0.31	-	-	0.38	0.015	0.008	0.015	0.001	-	-	-	0.029
B32	0.10	0.14	1.18	0.031	0.002	0.77	0.45	-	0.25	-	0.010	0.008	0.015	-	-	-	-	0.037
B33	0.08	0.41	0.95	0.047	0.002	0.42	0.19	-	-	-	0.005	0.009	-	-	-	0.41	-	0.042
B34	0.13	0.77	0.47	0.023	0.003	0.52	0.25	-	-	-	0.012	0.010	-	0.001	0.004	-	0.25	0.035
B35	0.11	0.26	1.00	0.032	0.002	0.66	0.35	-	-	0.21	0.013	0.010	-	-	-	0.31	-	0.036
B36	0.11	0.24	1.01	0.033	0.003	*	-	*	-	-	-	0.015	0.010	-	0.002	-	-	0.031
B37	0.10	0.33	0.99	0.028	*0.042	0.18	0.02	-	-	-	-	0.012	-	-	-	-	-	0.025
B38	0.12	0.22	1.21	0.033	0.002	0.22	0.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.034
B39	0.10	0.45	1.11	0.021	0.002	0.40	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	*0.121
B40	*0.36	0.28	1.21	0.041	0.006	0.34	0.24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.019

注) * 印は本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

注) *印は本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

【0109】次いで、上記鍛造によって得た厚さが120mmのブロックを、1150℃で2時間加熱してから熱間圧延し、厚さ20mmの鋼板にした。なお、上記20mmの鋼板の製造条件は前記実施例1における「製造法1」又は「製造法2」である。

【0110】実施例1の場合と同様の方法で、厚さが20mmの各鋼板からマイクロ試験片を作製し、光学顕微鏡による組織と介在物の調査を行った。

【0111】又、上記の厚さが20mmの各鋼板から幅が25mm、長さが50mm、厚さが4mmの試験片を※

20※採取し、その表面に通常の方法で厚さ200μmのタールエポキシ樹脂の防食被膜を施し、実施例3の場合と同じ条件の腐食試験に供した。

【0112】4ヶ月の腐食試験の後、各試験片の減少質量から「mm/年」単位での全面腐食速度を求めた。

【0113】表8に、上記の各試験結果を厚さ20mm鋼板の製造条件とともに示す。

【0114】

【表8】

表 8

試 番	製造法	Ap/C の値	粒径30μmを超える 介在物数(個/cm ²)	腐食速度 (mm/年)
B27	2	97	20	0.04
B28	2	109	15	0.03
B29	2	99	15	0.01
B30	2	108	19	0.02
B31	2	42	18	0.03
B32	2	89	19	0.03
B33	2	86	13	0.02
B34	2	111	21	0.01
B35	2	109	14	0.02
*B36	2	107	20	0.10
*B37	2	96	* 45	0.09
B38	2	*188	18	0.09
*B39	1	108	* 38	0.08
*B40	2	*192	17	0.09

注) *印は本発明で規定する条件を外れていることを示す。

【0115】表8から明らかなように、化学組成が本発明で規定する範囲内にあり、しかも、前記(1)式及び介在物の規定を満たす試番B27～B35の鋼材は、全面腐食速度が0.04mm/年以下と小さい。これに対し、化学

組成、介在物規定及び「Ap/C」の値の少なくともいずれかが本発明で規定する範囲を外れる試番B36～B40の鋼材は、全面腐食速度が0.08mm/年以上と大きい。

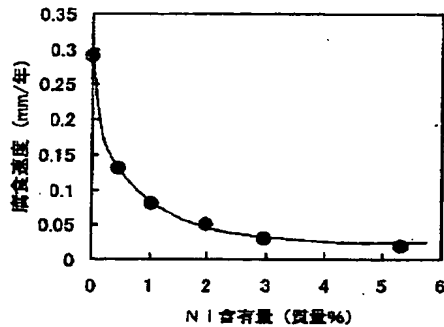
【0116】

【発明の効果】本発明の鋼材によれば、カーゴオイルタンクの腐食環境における耐食性が向上し、メンテナンス費用の大幅な削減が可能である。

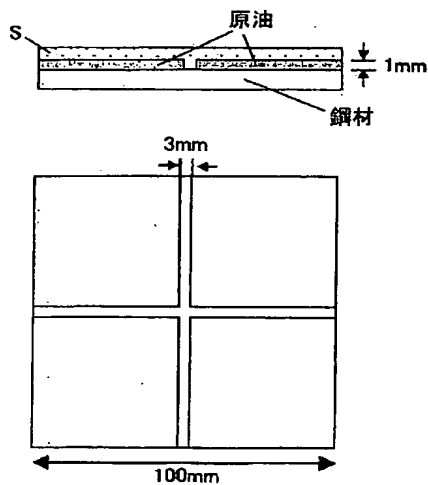
【図面の簡単な説明】

【図1】Ni含有量と全面腐食速度の関係を示す図であ*

【図1】



【図3】



* する。

【図2】酸性水による乾湿繰り返し環境におけるCu含有量と全面腐食速度との関係を示す図である。

【図3】実施例4で用いた腐食試験片の形状を示す図である。

【図2】

